

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064489

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C08L 65/00
C08K 5/01
C08K 5/31
C08K 5/3492
C08K 5/56

(21)Application number : 11-244221

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1999

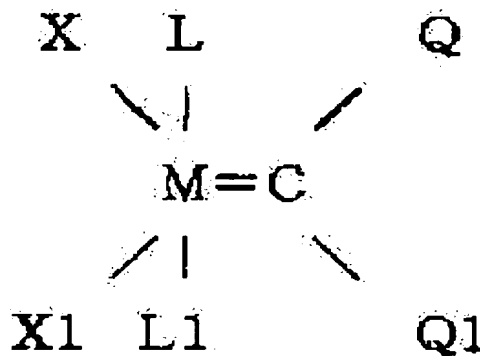
(72)Inventor : INOUE YOSHIKI
KAWAI HIROMASA
AOKI TOMOAKI
YAMAZAKI HITOSHI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition suitable for giving highly flame- retardant molded products without using any flame retardant such as a halide by including a specific compound (polymer), a specific compound and a metathesis polymerization catalyst.

SOLUTION: This flame-retardant composition is obtained by including (A) 100 pts.wt. of a metathesis-polymerizable cycloolefin-based compound (polymer), (B) 1-400 pts.wt. of a compound hard to dissolve in the component A, containing no halogen element and releasing an inert gas when heated, and (C) 0.001-20 pts.wt. of a metathesis polymerization catalyst; wherein the component B is pref. a melamine (derivative), guanidine (derivative) or the like; and the component C to be used is pref. a catalyst of the formula [M is ruthenium or osmium; X and X1 are each an anionic ligand; L and L1 are each a neutral electron- donating group; Q and Q1 are each H, a (substituted) alkyl, (substituted) alkenyl or (substituted) aromatic group] or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-64489
(P2001-64489A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
5/31		5/31	
5/3492		5/3492	
5/56		5/56	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号	特願平11-244221	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成11年8月31日(1999.8.31)	(72)発明者	井上 芳樹 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社総合研究所内
		(72)発明者	河合 宏政 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社総合研究所内
		(74)代理人	100071559 弁理士 若林 邦彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 シクロオレフィン系化合物から通常の作業環境で、難燃剤としてハロゲン化合物、アンチモン化合物、赤リンを使用することなく難燃性に優れた種々の成形物を得るのに好適な難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a) メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び／又はその重合物100重量部、(b) 成分(a)のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶であり、ハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物1〜400重量部、及び(c) メタセシス重合触媒0.001〜20重量部からなる難燃性樹脂組成物。

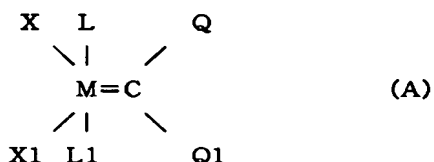
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び／又はその重合物 1 0 0 重量部、(b) 成分 (a) のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶であり、ハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物 1 ～ 4 0 0 重量部、及び (c) メタセシス重合触媒 0 . 0 0 1 ～ 2 0 重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶でハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物が、メラミン、メラミン系誘導体、グアニジン、グアニジン系誘導体の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 メタセシス重合触媒が一般式 (A) よりなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の難燃性樹脂組成物。

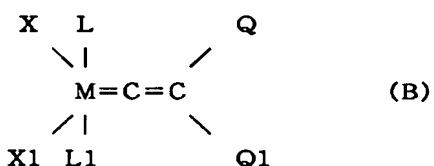
【化 1】



(Mはルテニウム又はオスミウムを示し、X及びX1はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL1はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示し、Q及びQ1はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。)

【請求項 4】 メタセシス重合触媒が一般式 (B) よりなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の難燃性樹脂組成物。

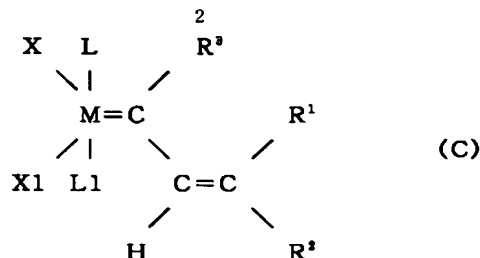
【化 2】



(Mはルテニウム又はオスミウムを示し、X及びX1はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL1はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示し、Q及びQ1はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。)

【請求項 5】 メタセシス重合触媒が一般式 (C) よりなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の難燃性樹脂組成物。

【化 3】



* (Mはルテニウム又はオスミウムを示し、X及びX1はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL1はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 1 8 のアルキル基、炭素数 2 ～ 1 8 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 1 8 のアルキニル基、アリール基、炭素数 1 ～ 1 8 のカルボキシレート基、炭素数 1 ～ 1 8 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 1 8 のアルケニルオキシ基、炭素数 2 ～ 1 8 のアルキニルオキシ基、炭素数 2 ～ 1 8 のアリルオキシ基、炭素数 2 ～ 1 8 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ～ 1 8 のアルキルチオ基、炭素数 1 ～ 1 8 のアルキルスルホニル基又は炭素数 1 ～ 1 8 のアルキルスルフィニル基を示し、R³は水素、アリール基又は炭素数 1 ～ 1 8 のアルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び／又はその重合物、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶でハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物、及びメタセシス重合触媒からなる難燃性樹脂組成物に関するものである。これらの難燃性樹脂組成物は、特に電子・電気用の絶縁部材、封止部材、ハウジング部材や住宅機器用の壁、配管、その他の成形部材などに有用である。

【0 0 0 2】

【従来の技術】ジシクロペンタジエン（以下、DCPDとも略す）やトリシクロペンタジエン等のノルボルネン型シクロオレフィン類を塊状重合させて、架橋重合体成形物を得る方法が知られている。例えば、特開昭 5 8 - 1 2 7 7 2 8 号公報や特開昭 5 8 - 1 2 9 0 1 3 号公報には、メタセシス触媒系の触媒成分及びDCPDとの混合物から成る溶液Aと、メタセシス触媒系の活性化剤及びDCPDとの混合物から成る溶液Bとを反応射出成形（RIM）法により架橋重合体成形物を製造する方法が開示されている。特開昭 5 9 - 5 1 9 1 1 号公報には、タングステン及びモリブデンの有機アンモニウム塩から選ばれた触媒成分とアルコキシアルキルアルミニウムハライド及びアリールオキシアルミニウムハライドから選ばれた活性化剤とを組み合わせた複分解触媒系を用いて、ノルボルネン型シクロオレフィンを反応射出成形して架橋重合体成形物を製造する方法が開示されている。また、特開平 3 - 2 0 5 4 0 9 号公報には、六塩化タン

グステン及びオキシ四塩化タングステンから選ばれた触媒成分と塩化ジエチルアルミニウム及び二塩化エチルアルミニウムから選ばれた活性化剤とを組み合わせたメタセシス触媒系を用いて、反応射出成形法で架橋したジシクロペンタジエン重合体を製造する方法が開示されている。

【0003】前記した複分解触媒系では、触媒成分は活性化剤によって活性化され、ノルボルネン型シクロオレフィン類を開環重合させることが分かっている。また、上記反応射出成形を行う場合には、溶液Aと溶液Bを衝突混合させ、その混合液は直ちに金型内に液状のまま注入され、塊状で開環重合される。また、このようにして得られる硬化物の機械的特性、電気的特性及び耐水性等が優れることは知られている。ジシクロペンタジエン重合物は炭化水素であるためもともと可燃性で、点火すると持続的に燃焼しやすい。そのため、難燃性の樹脂を製造するためには、難燃剤を使用することが一般に知られている。例えば、特開平2-272015号公報には、難燃剤としてハロゲン化ポリオレフィンを用いて、難燃性のジシクロペンタジエン重合体を製造する方法が開示されている。また、特公平8-19316号公報には、難燃剤としてハロゲン系化合物を配合する方法が開示されている。特公平7-10940号公報には、ジシクロペンタジエン用の難燃剤としてホスファゼンと臭素系化合物の組み合わせを開示している。また、特開昭63-205307号公報および特開平2-147623号公報には、難燃剤としてジシクロペンタジエンと共重合するハロゲン系化合物を開示している。また、特公平8-32768号公報には、難燃剤として赤リンと臭素系化合物の組み合わせを開示している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】最近では、環境に対する負荷及び安全性を重視する点から、難燃剤として、ハロゲン化合物、アンチモン化合物、赤リンなどを使用しない難燃性樹脂組成物が求められてきている。しかし、前記の活性化剤として使用される有機アルミニウム化合物は反応性が高く、水や酸素が存在すると直ちにこれらと反応して触媒活性化作用は失われる。そこで、反応射出成形を行う場合は、大気中の水や酸素の混入をできる限り排除するために成形材料（溶液A及び溶液B）を不活性ガスで満たした容器中に保管したり、分割型金型を閉じた状態で形成される空間中で塊状重合させる方法がとられてきた。そのため、加熱されて水を放出する金属水和物や有機リン系化合物などのハロゲンを含まない難燃剤を使用することが困難であった。本発明は、上記問題を解消することを目的とし、シクロオレフィン系化合物から通常の作業環境で、難燃剤としてハロゲン化合物、アンチモン化合物、赤リンを使用することなく難燃性に優れた種々の成形物を得るのに好適な難燃性樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種難燃剤を配合したシクロオレフィン系化合物からメタセシス重合触媒を用いて重合・成形する難燃性樹脂組成物を検討した結果、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶であり、ハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物を使用すると通常の作業環境のもとで、難燃性の優れた成形物が得られることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

(a) メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び／又はその重合物100重量部、(b) 成分(a)のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶であり、ハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物1~400重量部、及び(c) メタセシス重合触媒0.001~20重量部からなる難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる成分(a)における「メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物」としては、メタセシス重合において有用な重合性シクロオレフィンであればいずれでもよい。中でも、置換又は非置換のノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン等のノルボルネン系化合物が好適に用いられる。ノルボルネン系化合物としては、ノルボルネン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブチルノルボルネン等の二環ノルボルネン、ジシクロペンタジエン（シクロペンタジエンの二量体）、ジヒドロジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン等の三環ノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、ジメチルシクロテトラドデセン等の四環ノルボルネン、トリシクロペンタジエン（シクロペンタジエンの三量体）、テトラシクロペンタジエン（シクロペンタジエンの四量体）等の五環以上のノルボルネンが挙げられる。また、2個以上のノルボルネン基を有する化合物、例えばノルボルナジエン、テトラシクロドデカジエン、対称型トリシクロペンタジエン等を多官能架橋剤として用いることもできる。これらの中で、入手の容易さ、経済性等からジシクロペンタジエン、メチルテトラシクロドデセン、エチリデンノルボルネン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンが好ましく、ジシクロペンタジエンが特に好ましい。これらのノルボルネン系化合物は単独で、また複数の化合物の混合物として用いることもできるが、好ましくは、50重量%以上のジシクロペンタジエンとその他にトリシクロペンタジエン及び／又はテトラシクロペンタジエンを含む混合物である。

なお、上記ノルボルネン系化合物と開環共重合し得る（ノルボルネン系以外の）シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、テトラヒドロイ

ンデン、メチルテトラヒドロインデン等のシクロオレフィン類を、本発明の目的を損なわない範囲で混合使用することができる。なお、通常の市販されているジシクロペンタジエンは、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、メチルビニルノルボルネン、メチルテトラヒドロインデン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン等を不純物として含んでいることがあり、種々の純度のジシクロペンタジエンが市販されている。本発明に使用するジシクロペンタジエンとしては、得られるポリマーの使用目的によっても異なるが、通常 80 重量%以上の純度、好ましくは 90 重量%以上の純度のものが使用される。ジシクロペンタジエンの使用にあたっては、事前に加熱処理することにより、ジシクロペンタジエンの一部をトリシクロペンタジエンやテトラシクロペンタジエン等のシクロペンタジエンオリゴマーにしたり、不純物であるビニルノルボルネンやメチルビニルノルボルネンをテトラヒドロインデンやメチルテトラヒドロインデンに異性化したりすることができる。加熱処理は通常 120~250℃で、0.5~10 時間程度である。また、本発明で用いるノルボルネン系化合物には必要に応じて予め酸化防止剤を加えることができる。なお、通常の市販されているジシクロペンタジエンには既に 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-tert-ブチルカテコール等の酸化防止剤が含有されている。使用にあたって、含有している酸化防止剤を除去したり、新たに添加したりすることができる。本発明の難燃性樹脂組成物に含まれる成分 (a) には、前記のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物のほか、前記メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物が一部重合した重合物（半硬化又は B ステージと呼ばれるものもこれに含まれる。）が含まれていてもよい。メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物とメタセシス重合触媒（一般式 (A)、

(B)、(C)) を混合すれば、程度の差こそあれ、時間と共に、重合物が生成し、混合後の組成物における成分 (a) はメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物とその重合物の混合物となる。ここで、重合物の生成速度は、条件（メタセシス重合触媒の量、種類、温度、時間等）を変えることで、適宜、調整できる。

【0007】本発明に用いられる成分 (b) は、成分 (a) のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶でハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物である。ハロゲン元素を含有する化合物であると、環境に対する負荷及び安全性を重視する点から好ましくない。本発明で、加熱されると不活性ガスを放出する化合物とは、窒素雰囲気中で、100~1000℃、好ましくは、150~800℃、より好ましくは 200~700℃の加熱で、初期重量に対して 1 重量%以上、好ましくは 5 重量%以上、より好ましくは 10 重量%以上の加熱重量減少があるものをさす。また、

本発明で、不活性ガスとは、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物の燃焼を促進しないものであり、硬化物中のシクロオレフィン系化合物の燃焼時に、外気からの酸素の供給を遮断し、燃焼を阻害する働きをする。上記不活性ガスの例として、窒素、窒素酸化物、シアンガス、炭酸ガス等が挙げられ、特に安全性の点から窒素、炭酸ガスが好ましい。本発明で、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶である化合物とは、40℃でのメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物への溶解度が 10 重量%以下のものであり、好ましくは 5 重量%以下、より好ましくは 1 重量%以下である。溶解度が 10 重量%を超えると、溶解した該化合物及び又はその含有不純物などがメタセシス重合触媒によるシクロオレフィン系化合物の重合反応を遅延させたり、重合転化率を低下させ易いため好ましくない。すなわち、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶でハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物を用いることにより、シクロオレフィン系化合物のメタセシス重合を阻害せず、さらに、燃焼時に有害とされるダイオキシン等を含むガスを発生することがなく、硬化物に難燃性を付与することができる。

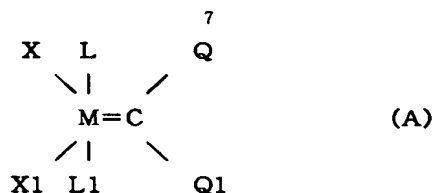
【0008】本発明に用いられる成分 (b) の化合物の具体例としては、メラミンあるいはメラミンシアヌレート化合物、メラミンリン酸塩、メラミン硫酸塩、メラミンボレート等のメラミン系誘導体、グアニジンあるいはスルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン等のグアニジン系誘導体等が挙げられる。更に難燃効果、経済性などの点より、好ましくはメラミン、メラミン系誘導体、グアニジン、グアニジン系誘導体の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物である。上記化合物の使用量は、原則として目的とする難燃性の度合いに応じて選択される。通常、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び/又はその重合物 100 重量部に対し 1~400 重量部の範囲で用いられ、これより少ないと難燃性付与効果が不十分であり、これ以上では成形物の機械特性などその他の物性に対する弊害が大きい。

【0009】本発明に用いられるメタセシス触媒とは、従来知られているような触媒成分と活性化剤とを組み合わせた 2 成分型の触媒系とは異なり、空気中の酸素や水分によって容易に触媒活性を失うことなくシクロオレフィン系化合物をメタセシス反応で開環重合させることができる触媒であり、具体的には、ルテニウム又はオスミウムの金属カルベン構造を中心骨格として立体障害の大きい配位子が中心金属へ配位した構造をとることにより水分に対して安定化された金属カルベン型配位触媒が挙げられる。これらのルテニウム又はオスミウムの金属カルベン型配位触媒の好ましい例としては、次の一般式

(A) 又は (B) で表される化合物が挙げられる。

【0010】

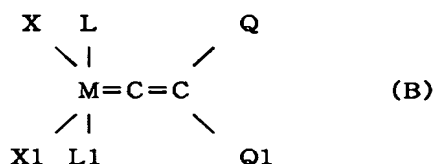
【化 4】



Mはルテニウム又はオスミウムを示し、X及びX1はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL1はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示し、Q及びQ1はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。

【0011】

【化5】



Mはルテニウム又はオスミウムを示し、X及びX 1はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL 1はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示し、Q及びQ 1はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基を示し、アルキル基、アルケニル基又は芳香族基は置換基を有していてもよい。更に、触媒活性の高さ、合成収率の高さ及び経済性などの点からより好ましい例としては、次の一般式(C)で表される化合物が挙げられる。

【0012】

【化6】 $X \quad L \quad R^3 \setminus | \quad / M = C$

$R^1 \diagup \quad \diagdown$	$\quad \diagdown \quad \diagup$	$(C) \times 1$
$L1$	$C=C \quad \diagdown$	$\quad \diagdown H$
		$R^2 M$ はル

テニウム又はオスミウムを示し、X及びX 1はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL 1はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、アリール基、炭素数1～18のカルボキシレート基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のアルケニルオキシ基、炭素数2～18のアルキニルオキシ基、炭素数2～18のアリルオキシ基、炭素数2～18のアルコキシカルボニル基、炭素数1～18のアルキルチオ基、炭素数1～18のアルキルスルホニル基又は炭素数1～18のアルキルスルフィニル基を示し、R¹は水素、アリール基又は炭素数1～18のアルキル基を示す。

[0013] 上記の一般式(A)、(B)及び(C)中のX及びX₁におけるアニオン性配位子とは、中心金属への配位を外したときに陰性電荷をもつ基のことである。このような基としては、例えば、水素、ハロゲン、CF₃、CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₂CO、(CF₃)₂CO、(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃):C

O、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、トシル基、メシル基、トリフルオロメタンスルホネート基等があり、特に好ましいものは両方共にハロゲン（特に、塩素）である。また、一般式（A）、（B）及び（C）中の L 及び L' における中性の電子供与基は、中心金属への配位を外したときに中性電荷をもつ基のことである。このような基としては、例えば、 $\text{PR}^2\text{R}^3\text{R}'$ （ここで、 R^2 は 2 級アルキル基又はシクロアルキル基、 R^3 及び R' はそれぞれ独立に、アリール基、炭素数 1～10 の 1 級アルキル基もしくは 2 級アルキル基、シクロアルキル基を示す。）で表されるホスフィン系電子供与基や、ピリジン、p-フルオロピリジン等があり、特に好ましいものは、両方共に -P（シクロヘキシル）、-P（シクロペンチル）、又は -P（イソプロピル）である。上記の金属カルベン化合物は、公知の合成法により得ることができる。例えば、オルガノメタリックス（Organometallics）第 16 巻、18 号、3867 ページ（1997 年）に示されているプロパギルクロライドを使用する方法が挙げられる。

【0014】以下に触媒の合成例を示す。

(合成例) 500mlのFisher-Porter bottleにシクロオクタジエンルテニウムジクロライド (21mmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (42mmol)、水酸化ナトリウム (7.2g)、酸素を除去したsec-ブタノール250mlを入れ、水素2気圧下で90℃で加熱する。水素の吸収が終了するまで数回加圧を繰り返し、一晚攪拌を続ける。水素の圧力をかけたまま室温まで冷却し、淡黄色の沈殿物を得る。水30mlを加え沈殿物を濾過し、水素気流中で乾燥して、Ru(H)₂: (H₂)₂: (Pcy)₃₂を得る (収率約80%)。次に、このRu(H)₂: (H₂)₂: (Pcy)₃₂ (1.5mmol)をジクロロエタン溶液30mlに溶解し、-30℃に冷却する。3-クロロ-3-メチル-1-ブチン (1.5mmol)を加える。溶液は即座に赤紫に変わり、そのまま15分間反応させる。冷却浴をはずし、脱ガスしたメタノール (20ml)を加えると紫色の結晶が沈殿する。メタノールで洗浄し、乾燥させて前記一般式(C)のRuカルベン触媒(C1)₂: (Pcy)₃₂Ru=CH-CH=C(CH₃)₂を得る。

(収率 95%)。(参考文献:オルガノメタリックス(Organometallics)第16巻、18号、3867ページ(1997年))

前記メタセシス重合触媒、すなわち成分（c）の使用量は、成分（a）のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び／又はその重合物100重量部（基準）に対して、0.001～20重量部で、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では硬化不良となり、20重量部を超えると不経済である。本発明における樹脂組成物は、前記成分（a）、（b）及び（c）

のほかに、充填材、補強材及び添加剤（充填材及び補強材以外）から選ばれる少なくとも１種の第４成分（成分（ｄ））を含有することができる。ここで充填材とは、得られる硬化物の収縮率や弾性率等の機械的特性の向上などを目的として含有させるもので、粉体状もしくは粒体状の無機充填材及び有機充填材がある。無機系充填材としては、例えば、シリカ、珪砂、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー等があり、有機系充填材としては、例えば、木粉、ポリエステルやポリスチレンビーズ等がある。その粒径、形状、品位等のグレードは硬化物の用途、物性等により、適宜決めることができる。また、充填材の使用量（含有量）も、硬化物の用途、物性等により適宜決めればよいが、成分（ａ）のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び／又はその重合物１００重量部に対して５～４０重量部、好ましくは１０～３００重量部である。５重量部未満であっても４００重量部を超えても、硬化物の収縮率や弾性率等の機械的特性の向上を望めない。補強材とは、硬化物の機械的特性の向上を目的として含有させるもので、代表的なものは繊維補強材である。繊維補強材としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の無機系補強材やアラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系繊維が挙げられるが、好ましくは、ガラス繊維又は炭素繊維である。これらの補強材は長繊維であっても、短繊維であってもよい。ストランドを引きそろえて束状にしたロービング、ロービングを織ったロービングクロス、ランダムコイル状の長繊維をマット状に成形したコンティニュアストランドマット、長繊維をカットしたチョップドストランド、チョップドストランドをバインダーで接着しマット状に成形したチョップドストランドマット、サーフェイジングマット、綾織り状のマット又はクロスとストランドを組み合わせた３次元ガラスマット（例えば、蝶理株式会社製、商品名パラビーム）、不織布、コンティニュアストランドやストランドを立体的に成形したブリフォーム等を挙げることができる。

【００１５】繊維以外の形態の補強材として、ミルドガラス、カットファイバー、マイクロファイバー、マイクロバルーン、鱗片状ガラス粉等も使用することができ、繊維補強材とこれらの併用もできる。目的に応じ、適宜、アスペクト比や形状を選ぶ。これら補強材の使用量（含有量）は、成分（ａ）のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び／又はその重合物１００重量部に対して５～４００重量部、好ましくは１０～３００重量部である。５重量部未満では機械的強度の向上を望めず、４００重量部を超えると機械特性、電気特性等が悪くなる。成分（ｄ）としては、前記充填材及び補強材のほかに、硬化物の物性、外観、成形作業性の改善等の目的で種々の添加剤を含有させることができる。そのような添加剤としては、改質剤、重合速度調節剤、消泡剤、

発泡剤、離型剤、着色剤、安定剤（紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤）、接着性付与剤、難燃剤、湿潤剤及び分散剤がある。改質剤としては、例えば、エラストマー、天然ゴム、ブタジエン系ゴム、スチレンーブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、石油樹脂等が挙げられる。石油樹脂としては、エチレンプラントから精製される公知のＣ５又はＣ９留分を原料に製造されるものとされる。例えば日本ゼオン株式会社製商品名クイントンや同社製熱可塑性ポリノルボルネン商品名ノルソレックス等があげられる。これら石油樹脂は、数平均分子量が５００以上で、また樹脂骨格中に水酸基やエステル基等の官能基を有していることが好ましい。その使用量（含有量）は目的とする樹脂硬化物の物性にもよるが、成分（ａ）１００重量部に対し、通常、０．５～５０重量部である。５０重量部を超えると硬化性が低下したり、粘度上昇が大きくなる等の不都合が生じる。重合速度調節剤としては、トリイソプロピルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン等リン酸塩が挙げられる。この使用量（含有量）は成分（ａ）１００重量部に対し、通常、０．００５～２０重量部である。この重合速度調節剤は樹脂組成物の使用可能時間（ポットライフ）を制御する目的であるため、その時間が短くてよいときは量を少なく、長くしたいときは多く使用する。消泡剤としては、例えば、シリコン系オイル、フッ素オイル、ポリカルボン酸系ポリマー等の消泡剤が挙げられ、この使用量（含有量）は成分（ａ）１００重量部に対し、通常、０．００１～５重量部である。発泡剤としては、例えば、ペンタン、プロパン、ヘキサン等の低沸点炭化水素系化合物、炭酸ガス、水蒸気等の公知の物理発泡剤、アゾビスイソブチロニトリルやＮ’，Ｎ－ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のアゾ系化合物やニトロソ化合物等の分解により窒素ガスを発生する化合物等の公知の化学発泡剤が挙げられる。着色剤としては、二酸化チタン、コバルトブルー、カドミウムエロー等の無機顔料、カーボンブラック、アニリンブラック、β－ナフトール、フタロシアニン、キナクリドン、アゾ系、キノフタロン、インダンスレンブルー等の有機系顔料が挙げられ、所望する色調に応じてそれぞれを配合する。これらは、２種以上組み合わせて使用してもよい。通常、これら顔料の使用量（含有量）は成分（ａ）１００重量部に対し、通常、０．１～５０重量部である。安定化剤としては、紫外線吸収剤、光安定化剤及び酸化防止剤が挙げられる。ここで、紫外線吸収剤としては、例えばフェニルサリシレート、パラ－ｔ－ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤が挙げられる。これらは単独又は2種類以上併用してもよい。これら紫外線吸収剤の使用量(含有量)は硬化物の使用環境、要求特性により適宜決めればよいが、成分(a)100重量部に対し、通常、0.05~20重量部である。光安定化剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物等のヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。この光安定剤の使用量(含有量)は、成分(a)100重量部に対し、通常、0.05~20重量部である。酸化防止剤としては、パラベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノン等のキノン類、ハイドロキノン、パラ-*t*-ブチルカテコール、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン等のハイドロキノン類、ジ-*t*-ブチル・バラクレゾールハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール等のフェノール類、ナフテン酸銅やオクテン酸銅等の銅塩、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムマレエート、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、キノンジオキシムやメチルエチルケトオキシム等のオキシム類、トリエチルアミン塩酸塩やジブチルアミン塩酸塩等のアミン塩酸塩類が挙げられる。これら酸化防止剤は充填材との相性や目的とする成形作業性及び樹脂保存安定性等の条件により適宜、種類及び量を選ぶ。使用量(含有量)は、成分(a)100重量部に対し、通常、10~10,000ppm(0.001~1重量部)である。接着性付与剤としては、シラン系カップリング剤が挙げられる。ここで、シランカップリング剤は、通常、式 $Y-SiX_n$ 。(Yは官能基を有し、Siに結合する1価の基、Xは加水分解性を有しSiに結合する1価の基、nは1~4の整数)で表される。上記Y中の官能基としては、例えばビニル、アミノ、エポキシ、クロロ、メルカプト、メタクリルオキシ、シアノ、カルバメート、ピリジン、スルホニルアジド、尿素、スチリル、クロロメチル、アンモニウム塩、アルコール等の基がある。Xとしては、例えばクロル、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等がある。具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 γ -(2-アミノエチル)-アミノプロピ

ルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリエトキシシラン、メタクリルオキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン塩酸塩等が挙げられ、これらを混合して使用することも可能である。シラン系カップリング剤の使用量(含有量)は、成分(a)100重量部に対し、通常、0.001~5重量部である。シラン系カップリング剤の他に、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤も反応性や特性を劣化させない限り単独又は併用して使用することが出来る。このほかにも、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物及び/又はその重合物(成分a)と充填材との濡れ性を改良するため、湿潤剤や分散剤(例えば、ビッケミー社製BYKシリーズ等)を含有させることができる。また、成形作業性を改良するためにはシリコン系オイルやステアリン酸亜鉛等の離型剤等も含有させることができる。

【0016】本発明の難燃性樹脂組成物は、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物にメタセシス重合触媒を加えて溶かし、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶であり、ハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物を加えて得られる。この際、前記シクロオレフィン系化合物に前記触媒を加え溶かす際の温度は、通常は0~70℃、好ましくは室温~50℃である。本発明の難燃性樹脂組成物を硬化させる成形物を得るには、加熱により行う。加熱の操作は1段階加熱でも2段階加熱でもよい。1段階加熱とする場合は、その温度は、通常0~250℃、好ましくは20~200℃であり、2段階加熱とする場合は、1段階目の温度は、通常は0~150℃、好ましくは10~100℃であり、2段階目の温度は、通常は20~200℃、好ましくは30~180℃である。また、加熱・硬化の時間は触媒の量、加熱温度、その他の条件により適宜決めることができる。成形物を得るには、例えばハンドレイアップやスプレイアップ等の積層成形法、プレス成形法、フィラメントワインディング法、注入成形法、遠心成形法、真空又は加圧バック法、連続成形法、引抜き成形法、射出成形法等の公知の方法を使用できる。また、得られる成形物(硬化物)は、機械的特性、電気的特性、耐煮沸性に優れ、ガラス転移温度は、通常、90℃以上のものが得られる。

【0017】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例1~3)

(DCPD樹脂液)純度約98重量%のジシクロペンタ

ジエン（DCPDとする）90重量部にトリシクロペンタジエン（TCPDとする）10重量部を添加してDCPD樹脂液を作製した。

（試験片の作製）5℃で上記DCPD樹脂液100重量部にメタセシス重合触媒として一般式（A）（X：-C₁、X₁：-C₁、L：-P（シクロヘキシル）、L₁：-P（シクロヘキシル）、Q：-H、Q₁：-C、H₂）で示されるRuカルベン触媒を表1に示した重量部添加し、5分間攪拌して触媒を完全に溶解した。この触媒を添加した樹脂液に続いてメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶であり、ハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物としてメラミン（油化メラミン株式会社製、油化メラミン）を表1に示した重量部添加し、攪拌機を用いて5分間攪拌した。この樹脂液を、離型剤を塗布した鉄板（300mm×300mm×6mm）2枚と3mmのスペーサで厚みをとった注型金型に、表1に示す配合の樹脂組成物を注入し注型物を作製した。この注型物を35℃、3時間、125℃、3時間加熱し、硬化物を得た。

【0018】（実施例4）実施例1～3と同様のDCPD樹脂液に対し、ジエチルアルミニウムクロライドを40ミリモル濃度、n-プロピルアルコールを52ミリモル濃度、及び四塩化ケイ素を20ミリモル濃度それぞれを窒素パージしたドライボックス内で添加しA液とした。さらに、このA液にメラミン（油化メラミン株式会社製、油化メラミン）を添加し、攪拌機を用いて5分間攪拌し。また、A液と同様に、DCPD樹脂液に対し、トリデシルアンモニウムモリブデネートを10ミリモル濃度添加しC液を作製した。このA液及びC液を、窒素パージしたドライボックス内で等量ずつ混合し、20℃で20分のポットライフの内に金型に注入し注型物を作製した。この注型物を窒素雰囲気、35℃、3時間、125℃、3時間加熱し、硬化物を得た。なお、表1には、メラミンを除いて使用したA液の重量を示しA液に配合したメラミンは、別に示した（比較例2、3も同様）。

【0019】（比較例1）メラミンを添加せずに、実施例1と同様の硬化物を得た。

【0020】（比較例2）メラミンを添加せずに、実施*

*例4と同様の硬化物を得た。

【0021】（比較例3）実施例4と同様にしてDCPD-A液及びDCPD-C液を作製し、混合ならびに金型への注型を室内（空气中）で行い硬化物を作製した。

【0022】得られた硬化物の評価方法を以下の通りに行った。

（1）（硬化物の特性）

<機械的特性>

曲げ試験：JIS-K-7203準拠して行った。

試験片形状：60mm×25mm×3mm

試験速度：1.5mm/分

試験スパン：48mm

試験数：n=5

<硬化度>真空理工株式会社製、TG-DTA（熱天秤分析装置）を用い、25～600℃まで10℃/minで昇温し、400℃の加熱減量分を測定し、以下の計算式で供試試料の硬化度を算出した。

硬化度% = 400℃での試験片の重量（g）×100 / 25℃での試験片の重量（g）

<難燃性>UL-94に従ってその燃焼度について試験をした。

試験片の形状：127mm×12.7mm×3mm

最良の難燃度に相当する燃焼度V-Oの内容は、次のA～Eの結果を伴うものである。

A：いずれの試験片（板体）も試験用の炎を施したのち10秒以内に炎を伴う燃焼がストップした。

B：5個の試験片からなる1セットについて10個の炎を施したときに火を伴う燃焼時間の合計は50秒を超えなかった。

C：いずれの試験片も試験片を挟持しているクランプのところまでは燃焼しなかった。

D：いずれの試験片からも燃焼による落下粒子が発生せず、そのために試験片の300mm下方に置かれた乾燥綿の点火が生じなかった。

E：いずれの試験片も2回目に施した炎を取り去ったのちその炎光燃焼時間は30秒を超えなかった。

【0023】

【表1】

項目	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
DCPD樹脂液	100	100	100	—	100	—	—
トリフェノールスフィン	0.1	0.1	0.1	—	0.1	—	—
DCPD-A液	—	—	—	50	—	50	50
DCPD-C液	—	—	—	50	—	50	50
Ruカルベン触媒	0.1	0.1	0.1	—	0.1	—	—
メラミン	100	150	200	100	0	0	100
注型硬化雰囲気	空気	空気	空気	窒素	空気	窒素	空気
試験 結果	曲げ強さ(MPa)	60	40	35	50	100	95
	硬化度(%)	99	98	98	98	99	98
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	燃焼	燃焼

【0024】実施例1～4は、本発明の難燃性樹脂組成物のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に難溶であり、ハロゲン元素を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物であるメラミンを配合したものであり、難燃性がUL-94でV-0と高度な難燃性を示した。これに対して、メラミンを配合しない比較例1、2は、燃焼してしまった。本発明では、メタセシス重合触媒として、一般式(A)、(B)、(C)で示されるルテニウム又はオスミウムの金属カルベン構造を中心骨格として立体障害の大きい配位子が中心金属へ配位した構造をとることにより、実施例1～3に示したように、水分や酸素の存在する空气中で硬化反応させることが出来る。

【0025】

【発明の効果】請求項1の樹脂組成物を用いれば、ハロ*

* ゲン系難燃剤、アンチモン系難燃剤、赤リンを使用しなくても、難燃性の成形品が得られる。さらに、請求項4の樹脂組成物を用いれば、大気中の水や酸素の混入を排除することなく、通常の作業環境で、シクロオレフィン系化合物から汎用の成形法（クロードモールド成形法ばかりでなく、種々のオープンモールド成形法）を適用して成形品を製造することができる。本発明によって示される難燃性樹脂組成物により製造される硬化物は、難燃性が要求される用途、例えばコイル、配線板、半導体等の電子・電気用の絶縁材料等の工業用材料として利用される。また、本発明の難燃性樹脂組成物に、メラミン、メラミン系誘導体、グアニジンまたはグアニジン系誘導体が含まれることにより、その硬化物は銅、鉄、アルミニウム等の金属との接着性の向上する。

フロントページの続き

(72)発明者 青木 知明

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

※

※(72)発明者 山崎 仁

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

40 Fターム(参考) 4J002 CE001 EA026 ER027 EU187
EU197 EV187 EV267 EW027
EY017 EZ008 FD137 FD158
GL00 GQ01 GQ05